

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-209543

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

D06M 15/643

D06M 13/224

D06M 13/342

(21)Application number : 07-015026

(71)Applicant : MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO
LTD

(22)Date of filing : 01.02.1995

(72)Inventor : NAKANISHI SEIJI
KOMATSUBARA KAZUO
MASAKI TAKAO

(54) AMINO-MODIFIED SILICONE LUBRICANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of imparting fibers with water repellency, releasability, heat resistance and unique touch feeling, capable of giving fibers with the function retained even after stored for a long period, and causing no contamination of any guide or roller.

CONSTITUTION: This amino-modified silicone lubricant composition comprises (A) a silicone lubricant containing ≥ 50 wt.% of an amino-modified polysiloxane ≥ 50 cst in viscosity at 25° C, (B) an emulsifier composed of 10-100wt.% of a dicarboxylic monoester and 90-0wt.% of a nonionic surfactant, and (C) 0.2-10 pts.wt. of an aminocarboxylic acid compound per 100 pts.wt., on the whole solid basis, of the lubricant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3459305

[Date of registration]

08.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-209543

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M	15/643			
	13/224			
	13/342			

D 0 6 M 13/ 16

13/ 40

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-15026

(22)出願日 平成7年(1995)2月1日

(71)出願人 000188951

松本油脂製菓株式会社

大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

(72)発明者 中西 誠司

大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
油脂製菓株式会社内

(72)発明者 小松原 和夫

大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
油脂製菓株式会社内

(72)発明者 正木 隆雄

大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本
油脂製菓株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 アミノ変性シリコーン油剤組成物

(57)【要約】

【目的】 繊維に撥水性、離形性、耐熱性、独特の感触性を付与し、処理された繊維が長期の保管においてもその機能を低下する事なく且つガイドやローラーを汚染することのないアミノ変性シリコーン油剤組成物を提供する。

【構成】 (1) 25℃における粘度が50センチストークス以上であるアミノ変性ポリシロキサンを少なくとも50重量%以上含有するシリコーン油剤(A)、ジカルボン酸のモノエステル10~100重量%と、ノニオン界面活性剤90~0重量%からなる乳化剤(B)、およびアミノカルボン酸物質(C)を油剤中の全固形分100重量部に対して0.2~10重量部含むアミノ変性シリコーン油剤組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 25℃における粘度が50センチストークス以上であるアミノ変性ポリシロキサンを少なくとも50重量%以上含有するシリコン油剤(A)、ジカルボン酸のモノエステル10～100重量%と、ノニオン界面活性剤90～0重量%からなる乳化剤(B)、およびアミノカルボン酸物質(C)を油剤中の全固形分100重量部に対して0.2～10重量部含むアミノ変性シリコン油剤組成物。

【請求項2】 上記油剤組成物を水で乳化して得られる20重量%乳化液の透明度が60%以上であるアミノ変性シリコン油剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、繊維の処理剤として用いられるアミノ変性シリコン油剤組成物に関する。

【0002】

【従来技術】シリコンオイルと称される直鎖状のポリシロキサンはその撥水性、離形性、耐熱性、独特の感触性(風合、手触り、ヌメリ感等)を活用して衣料用繊維や炭素繊維の前駆体繊維であるアクリル繊維の処理油剤として広く用いられている。中でも分子中にアミノ基を含有する直鎖状のアミノ変性ポリシロキサンは、適切な乳化剤を選択する事により微細な粒径のエマルジョンが得られる事から衣料用繊維や炭素繊維の前駆体繊維であるアクリル繊維の処理油剤に配合して効果的に用いられている。また、アミノ変性ポリシロキサンの離形性や耐熱性に着目して、有機繊維または無機繊維を加熱処理する際に、繊維が互いに融着や固着を起こして品質を低下するのを防止するための処理剤としても好適に利用されている。

【0003】アミノ変性ポリシロキサンを用いて繊維を処理する方法に関しては特公昭52-24136号公報を始めとして特開昭62-45786号公報、特開昭62-45787号、特開平6-220722号公報、特開平6-220723号公報、その他多くの方法が提案されている。

【0004】アミノ変性ポリシロキサンはその分子中に塩基性のアミノ基を含有している事から、これに酸性基を有する乳化剤を配合すると親水性のアミノ塩が形成されるために微細なエマルジョンが容易に得られ、その水溶液はあたかもシリコン油剤が水に溶解したかのごとく透明な溶液となる。これはエマルジョンの粒径が0.1ミクロン以下と小さいために可視光線の透過率が非常に高いためである。実際には数十ミリミクロンのエマルジョンとして均一に乳化された状態であり、アミノ変性ポリシロキサンが水に溶解している訳ではない。このように微細なエマルジョンが容易に得られると言う事は、繊維を処理した際に繊維の表面に均一に油剤を付与することが出来、非常に好都合である。特に多数の単繊維の

2

集合体から構成されているトウやマルチフィラメントの場合は、繊維束の内部に位置する単繊維に短時間で均一に油剤を付与するためには微細なエマルジョンが必須である。更に、粒径が大きい白濁した牛乳状のエマルジョンで処理したものに比べると処理後の繊維の表面の油剤皮膜の均一性は大きく改善され、付着斑による撥水性、離形性、耐熱性、独特の感触性等の機能の変動が抑制される。

【0005】特公昭52-24136号公報、特開昭62-45786号公報、特開昭62-45787号公報のように酸性基を有する乳化剤を用いて作製された乳化物を用いて繊維を処理した場合には、その繊維を長期に保管しておくときアミノ変性シリコン油剤の分子鎖の切断が起こり徐々に低分子化が進行し、繊維に付与した耐熱性、離形性、独特の感触性等が徐々に損なわれる事が、特開平6-220722号、特開平6-220723号公報に報告されている。

【0006】この欠点を解決するために強酸性の乳化剤の使用に代えて、ノニオン性乳化剤と弱酸性の有機カルボン酸を用いて乳化する方法が上記2件の特開平6-220722号公報、特開平6-220723号公報に記載されている。

【0007】ところが本発明者等の検討によると、これらの先行例に基づく油剤組成物を付与した繊維を染色や紡績の加工工程、あるいは炭素繊維の生産のための耐炎化工程に供給した場合、これらの工程に設置されているガイドやローラーに繊維から脱落した油剤が付着するという新たな問題が派生する事が判明した。長時間の連続生産においては、ガイドやローラーの表面に脱落した粘着性の油剤が付着する事によりトウを構成している多数の単繊維の一部がローラーに巻き付く事もある。更に脱落した油剤に室内の塵埃が付着し、これがガイドやローラー表面に固着し、ここに接触した単糸が切れ、毛羽となる問題も惹起した。

【0008】また、特開平2-91225号公報には種々の酸化防止剤を添加する事により、ガイドやローラーへの油剤の固着を防止する方法が提案されているが、その方法は確かに油剤の固着に関しては効果があるかも知れないが、繊維に付与された撥水性、離形性、耐熱性、独特の感触性等の機能を長期に保持する能力という点から見ると逆効果をもたらす場合が多い。

【0009】この原因は酸化防止剤を添加する事により、アミノ変性ポリシロキサンのゲル化を防止する事は出来てもアミノ変性ポリシロキサンの一部を低分子化してしまうので、逆にアミノ変性ポリシロキサンの化学安定性を損なってしまうためと考えられる。Zh. Prikl Khim. Vol. 49, No. 4, p839～844, (1976)には酸化防止剤にジメチルポリシロキサンの低分子化を促進する作用がある事が記載されている。

【0010】さらに繊維に付与した撥水性、離形性、耐

熱性、独特の感触性等の機能を長期に保持するためには、油剤を加熱した際に、ある程度ゲル化をするものが好ましいが、乳化剤としてリン酸エステル系のものを用いてアミノ変性ポリシロキサンを乳化させた油剤組成物に酸化防止剤を配合したものにあっては、長期の繊維保存安定性に乏しいものとなる。従って、ゲル化を極度に抑制する作用のある酸化防止剤や強酸性物質や塩基性物質を添加すると、長期の保管中や熱処理工程でアミノ変性シリコーン油剤の低分子化反応が優先して、熱安定性が失われるものと考えられる。

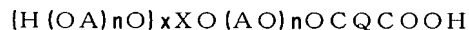
【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、繊維の表面に均一に付着させる事の出来る微細なエマルジョンを形成することができ、且つ油剤水溶液の粘性を低下せしめる事が可能であり、更に繊維の加工工程におけるガイドやローラーの汚染が起り難く、長期保管によっても熱安定性を失わない新規な油剤組成物と、その油剤組成物の製法を提供することにある。

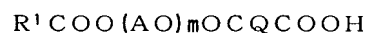
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は25℃における粘度が50センチストークス以上であるアミノ変性ポリシロキサンを少なくとも50重量%以上含有するシリコーン油剤(A)、ジカルボン酸のモノエステル10～100重量%と、ノニオン界面活性剤90～0重量%からなる乳化剤(B)、およびアミノカルボン酸物質(C)を油剤の全固形分100重量部に対して0.2～10重量部含むアミノ変性シリコーン油剤組成物に関する。

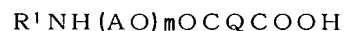
【0013】本発明に使用されるアミノ変性ポリシロキサン中のアミン含有量は一義的にその範囲を特定できないが、一般的にはそのアミノ基に由来する窒素の含有量が0.05%～2.0%のものが好適であり、窒素が0.05%未満のものは微細なエマルジョンを得るのは容易ではない。窒素が2.0%以上のものは微細なエマルジョンは得られ易いものの、アミン含有量が多くなると熱安定性が低下し易いので耐熱性を要求される用途には好適といえない場合がある。アミノ変性ポリシロキサン中に含まれるアミノ基は1～4級アミンのいずれでも良いし、級の異なるアミンの混合物でもあるいは1, 2級アミンの結合した複合物でも差し支えない。また、分子の末端にアミノ基を導入したものであっても良い。 * 40



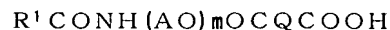
【式中、Xは多価アルコール残基、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビタン、※



【式中、R¹、A、Qおよびmは前記と同意義】、



【式中、R¹、A、Qおよびmは前記と同意義】および

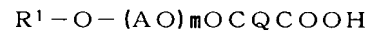


【式中、R¹、A、Qおよびmは前記と同意義】で表され 50

*【0014】アミノ変性ポリシロキサンの粘度は25℃において50センチストークス以上の高粘度のものが好結果をもたらす。粘度の上限は特に限定されないが、余り高いと乳化剤と混合する時に混合し難いので通常は10,000センチストークス程度までが好都合であるが、高粘度用の混合機を用いれば高粘度のものも使用できるので上限の制約は殆どない。

【0015】ここで用いるシリコーン油剤(A)はアミノ変性ポリシロキサンのみからなるのが好ましいが、水に乳化した際のエマルジョンの平均粒径が0.1ミクロン以上になったり、20重量%乳化液の透明度が60%以下にならない範囲で、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンまたはポリエーテル変性、エポキシ変性その他の変性ポリシロキサン等を混合しても差し支えない。しかしながら、アミノ変性ポリシロキサンが少なくとも50重量%以上含まれていないと粒子径や乳化液の透明性を好適範囲に保持する事は困難である。また、ポリエーテル変性シリコーンを50重量%以上混合した場合は粒子径や透明性の点で問題ないが、耐熱性が低下する。

【0016】本発明に用いられる乳化剤(B)はジカルボン酸のモノエステルとその他のノニオン界面活性剤からなる。ジカルボン酸のモノエステルとしては式I～Vで示される化合物が例示される。



【式中、R¹は炭素数6～22の炭化水素基、例えば分枝を有していてもよい飽和または不飽和のアルキル基、アラルキル基、またはアルキル基が置換していてもよいアリール基；Aは炭素数2～4の分岐を有していてもよいアルキレン基または混合アルキレン基、例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、ブチレン、イソブチレンなど、特にエチレンまたはエチレンとプロピレンの混合基；mは0～20、特に5～15の数；およびQはジカルボン酸残基、例えば不飽和結合を有してもよい炭素数1～8の炭化水素基、具体的にはマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジカルボン酸残基、特にコハク酸残基を示す】、



※などの残基、特にエチレングリコール残基；AおよびQは前記と同意義；nは0～20、特に5～15；およびxは1～6、特に2～4の数を示す】、



【0017】上記ジカルボン酸のモノエステルのうち、特に好ましいのは



で表される化合物、特に R^1 の炭素数が12~16、 m が7~12で Q がエチレンである化合物である。その範囲においてシリコン油剤の乳化が好適に達成できる。上記のジカルボン酸のモノエステルは2種以上配合して用いてもよい。また、一部カルボキシル基を3以上有するポリカルボン酸のカルボキシル基を1個以上残存させたモノまたはポリエステルを併用してもよいが、ジカルボン酸のモノエステルに比べ、格別のメリットがなく、またポリエステルとして一定の品質のものを得ることが困難である。

【0018】一般式I、II、III、IVおよびVで示されるジカルボン酸のモノエステルの10~100重量%、その他のノニオン系界面活性剤90~0重量%を混合し、この混合物(B)を用いてシリコン油剤(A)を水に乳化させる。その他のノニオン系界面活性剤としては特に限定的ではなく、一般に入手できる典型的なノニオン系界面活性剤を適宜使用すればよい。具体的には高級脂肪族アルコールの酸化アルキレン付加物、アルキルフェノール酸化アルキレン付加物、フェニルフェノールあるいはスチレン化フェノールの酸化アルキレン付加物、高級脂肪酸のポリアルキレングリコールエステル、アルキルまたはアルキルフェニルアミンなどの酸化アルキレン付加物、アミドの酸化アルキレン付加物、多価アルコールと高級脂肪酸のエステルまたはその酸化アルキレン付加物などであり、酸化アルキレンとしては典型的には酸化エチレンであり、酸化エチレンと酸化プロピレンのランダムまたはブロック共重合体であってもよい。

【0019】ジカルボン酸のモノエステルとその他のノニオン系界面活性剤の配合比は、対象とするシリコン油剤の乳化が十分に達成されればよいが、好適な結果を得るためにはジカルボン酸モノエステルを少なくとも両者合計重量の10重量%以上、好ましくは30重量%以上とする。特にアミノ変性ポリシロキサンを乳化させるために乳化剤(B)は重要であり、前者のアルカリ性を中和して乳化した油剤乳化物のpHが4~8の範囲に保たれるように調整すべきである。pHが4以下であれば、その他のノニオン系界面活性剤の比率を増加させれば良く、逆にpHが8以上であればI~Vで示されるジカルボン酸のモノエステルの比率を増加させる事により、油剤乳化物のpHを適正範囲に調整する。その結果として透明性が高く、安定した乳化物が得られる。

【0020】透明性の高い油剤乳化物を得るためには、まずシリコン油剤(アミノ変性ポリシロキサンに他のシリコン成分を混合する場合も含む)と乳化剤(B)を良く混練した後に、徐々に水を添加しながら所定濃度の油剤乳化物にした後、アミノカルボン酸物質(C)を加え調整する必要がある。このようにして得られた固形分2

0%の水乳化液を分光光度計を用いてセル長1cmで波長660nmにおける純水に対する透過率を基準にして測定した場合の透明性(以下透明度と称する)が60%以上となるように調合されたものでなければならない。このような透明度のエマルジョンの平均粒子径は通常0.1ミクロン以下である。

【0021】乳化剤(B)とアミノカルボン酸物質(C)を先に水に溶解した後にシリコン油剤(A)を混合した場合にはエマルジョンの粒径が大きく、透明度の高い溶液を得ることが出来ない。

【0022】本発明に用いるシリコン油剤(A)と乳化剤(B)との配合比は前者100重量部に対し、後者10~50重量部、特に20~50重量部である。本発明アミノ変性シリコン油剤を得るために配合される水の量はシリコン油剤(A)と乳化剤(B)の固形分で60~90重量%、より好ましくは75~80重量%となるように用いる。

【0023】本発明に用いるアミノカルボン酸物質(C)としては、その分子中にアミノ基を含むものにあつてはそのアミノ基と略当モルのカルボン酸を加えたもの(アミノカルボン酸塩)、同一分子中にアミノ基とカルボン酸基を有するもの(アミノ酸やペプチン化合物)が該当するが、水100gに対する溶解度が0.2g以下の難溶性のものは使用出来ない。その分子中にアミノ基を含む化合物としては1~4級アミンの何れでも良いし、アミノ基以外にヒドロキシ基を含むヒドロキシアミンでも良い。また、アミノ基に酸化エチレンを反応させたアミノエーテルも好適に使用出来る。具体的にはアルキルアミンのカルボン酸塩、アリールアミンのカルボン酸塩またはアルキルアリールアミンのカルボン酸塩、アミノ酸、ペプチン化合物などが例示される。これらのアミノカルボン酸物質は油剤の固形分100重量部当り0.2~10重量部、より好ましくは3~5重量部混合する。それによって、油剤組成物の水乳化液の粘度が大幅に低下する。これにより多数の単繊維から構成されているトウ状の繊維束であっても油剤処理が容易となり、油剤は短時間で均一に繊維束の内部まで付与することが出来る。アミノカルボン酸物質の添加量が0.2部より少ないと、油剤組成物の20%水乳化液の粘度をを10センチストークス以下に下げる事が困難であり、また、10部以上加えても効果的に粘度を下げる事は出来ないので10部以上加える事は余り実用的ではない。

【0024】このようなアミノカルボン酸物質を加えても油剤組成物の透明性すなわち微細なエマルジョンの安定性を損ねたり、繊維に付与された撥水性、離形性、耐熱性、独特の感触性を長期に保持出来、効果を低下させる事はない。更にこのようなアミノカルボン酸物質を加えると、繊維の製造工程での乾燥ローラーへの油剤の脱落、固着も大幅に改善される効果も併せて発揮される。これも油剤組成物およびその水溶液の粘性が低いためと

考えられる。

【0025】特開平 6-220722 号公報および特開平 6-220723 号公報においては、従来の一般的なノニオン系乳化剤のみを用いており、これがため乳化性が悪く、乳化促進剤としてどうしても低級脂肪酸モノカルボン酸を加える必要があると記載されている。これら 2 件の先行例に記載されている油剤組成物の 20% 水乳化液をシャーレに入れて、繊維の乾燥工程と同様に、徐々に温度を上げながら 150℃ まで加熱して水分を除去した後、室温まで冷却して、シャーレに残った油剤組成物を観察すると乾燥した油剤組成物はシリコン油剤と乳化剤に層分離しており、乳化促進剤として加えた低級脂肪酸モノカルボン酸の一部も蒸発しており、乾燥前の油剤組成物の構成比率とは異なっている事が分かった。

【0026】繊維の加工工程で油剤が繊維の表面から脱落するのは、このように繊維を製造する際の乾燥工程で一部の成分が散逸して、繊維表面にある油剤組成物の各成分の構成比率が変化してしまうため、油剤組成物が層分離を起こし、繊維との親和性が低下して脱落し易くなることが原因と考えられる。

【0027】これに対して本発明に基づく油剤組成物は、乳化剤 (B) の構成成分として弱酸性を示すジカルボン酸のモノエステルを用いていることに特徴がある。それがために油剤組成物の水希釈液を前述したような乾燥方法で乾燥しても層分離は殆ど起こらない。また、ジカルボン酸のモノエステルは低級脂肪酸モノカルボン酸に比べて沸点が高く、乾燥工程では蒸発しないので乾燥後も構成成分の比率は殆ど変化していない。

【0028】従って、本発明に基づく油剤組成物を付与した繊維の場合は、加工工程のガイドやローラーでの油剤脱落が殆どなく、連続生産においても単糸切れや毛羽の増加の発生の問題が大幅に改善される。

【0029】本発明油剤組成物に配合してもよい他の成分としては、カチオン系制電剤、アニオン系制電剤、脂肪酸石けん、平滑剤等があげられる。

【0030】本発明油剤組成物の 20% 水乳化液をマスター液として作製し、これを 10 倍希釈、2% 溶液としてローラータッチで付着する。目標付着量 1.0~1.5%。

【0031】

$$\text{MEK 不溶分} = \frac{B(\text{g}) - \text{ガラスフィルターの重量}(\text{g})}{A'(\text{g})} \times 100(\%)$$

$$A' = (A - \text{アルミ皿の重量}) \times \text{油剤組成物中のアミノ変性シリコン油剤の混合比率}$$

【0036】この MEK 可溶分は油剤を加熱した際に生ずるゲルの形成を判断するものであり、このゲルの形成が多い程繊維に付加した撥水性、離形性、耐熱性および

*【実施例】本発明の効果をより具体的に説明するために、以下に代表的な実施例を示すが、本発明の範囲はここに記載した実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例に示されるパーセントは特に限定しない限りは重量パーセントである。本例中に示される繊維のアミノ変性シリコン油剤の付着量、エマルジョンの粒子径、溶液の透明性、MEK 不溶分、ローラー汚れの評価は以下の方法により測定した。

【0032】(1) アミノ変性シリコン油剤の付着量の測定法

サンプル繊維を水酸化カリウム/ナトリウムブチレートでアルカリ溶解した後、水に溶解して塩酸で pH 1 に調製する。これを亜硫酸ナトリウムとモリブデン酸アンモニウムを加えて発色させ、ケイモリブデンブルーの比色定量 (波長 815nm) を行い、ケイ素の含有量を求める。ここで求めたケイ素含有量と予め同法で求めた原料アミノ変性シリコン油剤中のケイ素の含有量の値を用いてサンプル繊維中のアミノ変性シリコン油剤付着量を算出する。

20 【0033】(2) エマルジョンの粒子径測定
油剤組成物の 20% 水乳化液について、堀場製作所製レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 LA-910 を用いて、平均粒子径および粒度分布を測定した。

【0034】(3) 油剤組成物の透明度測定
油剤組成物の 20% 水乳化液を 1cm のセルに入れ、波長 660nm における純水に対する透過率を測定した。光度計は日立製作所製分光光度計 100-10 を用いた。

30 【0035】(4) MEK 不溶分の測定
油剤組成物の 20% 水乳化液約 5g を重量既知の直径 6cm のアルミ製の平皿 (深さ 1.5cm) に採り、これを 150℃ の熱風乾燥機で 1 時間乾燥した後、重量を測定する (重量 Ag)。これを 230℃ の熱風乾燥機に入れ 1 時間加熱する。加熱後の油剤を (メチルエチルケトン MEK) 50ml を用いてビーカーに移し、室温で 5 分間攪拌してから、重量既知のガラスフィルターで濾過する。これを更に 50ml の MEK で 2 回洗浄して、MEK 可溶分を除去した後、105℃ の熱風乾燥機で 30 分間乾燥してから重量を測定する (重量 Bg)。

【数 1】

風合を長期に持続する効果が期待でき、そのためには MEK 不溶分が 30% 以上あるのが好ましい。

50 (5) ローラーの汚れの評価

連続操作を行っている繊維加工工程のローラー(表面にクロムメッキを施した鏡面仕上げローラー)表面に付着する油剤滓の目視判定により以下の5ランクに区分し評*

*価した。評価基準を表1に示す。
【表1】

汚れランク	ローラー汚れの状態
1	8時間の操業後も油剤滓が殆ど認められない。
2	4時間の操業では油剤滓が認められないが、8時間の操業後では僅かに油剤滓が認められる。
3	4時間の操業で僅かに油剤滓が認められる。
4	1時間の操業では油剤滓が認められないが、4時間の操業後では油剤滓が認められる。
5	1時間の操業で油剤滓が認められる。

【0037】

【実施例1】アクリロニトリル92%、アクリル酸メチル8%からなる共重合体を湿式紡糸法により紡糸し、水洗、延伸を施した湿潤繊維に組成の異なる4種の油剤組成物を付与してから乾燥し、4種のトウ(単糸デニール2.0、総デニール10万)を作製した。なお、油剤1、2、3、4を用いたトウに付着したアミノ変性ポリシロキサン量は各々1.16%、1.19%、1.11%、1.17%であった。これらの4種のトウについてローラーの汚染状態を評価し、表2に記載した。繊維に付与した油剤組成物1~4の組成は下記の通りである。

【0038】油剤1(本発明):アミノ変性ポリシロキサン(粘度1500センチストークス、窒素含有量0.8%1級アミンと2級アミンの複合)/POE(12)ノニルフェニルコハク酸モノエステル/POE(12)ノニルフェニルエーテル/POE(7)ノニルフェニルエーテル=66.7/13.3/10/10の混合物100部に対してアミノカルボン酸としてβ-アラニン3部を添加した油剤組成物(POEはポリオキシエチレン残基を示し、()内の数値はその付加モル数を示す。以下同様に示す)。

【0039】油剤2(本発明):アミノ変性ポリシロキサン(油剤1と同じ物)/POE(12)ノニルフェニルマレイン酸モノエステル/POE(12)ノニルフェニルエーテル/POE(7)ノニルフェニルエーテル=65/15/10/10の混合物100部に対してアミノカルボン

酸としてジブチルエタノールアミンの酢酸塩4.5部を添加した油剤組成物。

【0040】油剤3(比較例):アミノ変性ポリシロキサン(油剤1と同じ物)/POE(9)ノニルフェニルホスフェート(モノリン酸エステル)/POE(9)ノニルフェニルエーテル=66.7/6.6/26.7の混合物からなる油剤組成物。

【0041】油剤4(比較例):アミノ変性ポリシロキサン(油剤1と同じ物)/POE(9)ノニルフェニルエーテル=66.7/33.3の混合物100部に対してアミノカルボン酸としてジブチルエタノールアミンの酢酸塩4.5部を添加した油剤組成物。

【0042】表1に記載したごとく本発明に基づく油剤1および2はローラー汚れが極めて少ないのに対し、比較例の油剤4は1時間の操業でローラー上に油剤滓が認められた。一方、比較例の油剤3はローラー汚れは少ないが、1年間常温の倉庫に保管した後、MEKを用いて繊維から抽出した油剤をゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて分析したところ、低分子化されたシロキサンオリゴマー(分子量300~600)の量が油剤1、2、4に比べて10倍も多く検出された。これは乳化剤として強酸性基を有するモノリン酸エステルが用いられているために繊維を保管している間にアミノ変性ポリシロキサンの分子切断が進行したものと判断される。

【表2】

評価項目	油剤番号			
	1	2	3	4
	本発明	本発明	比較例	比較例
ローラー汚れランク	1	1	1	5
20%水溶液のpH	6.0	5.2	6.4	4.9
20%水溶液の粘度 (cst)	2.4	2.5	2.6	2.7
20%水溶液の透明度(%)	93	92	98	93
MEK不溶分 (%)	85	87	12	81

【0043】

【実施例2】アミノ変性ポリシロキサン(粘度1700センチストークス、窒素含有量0.4%1級アミン)／POE(12)ノニルフェニルコハク酸モノエステル／POE(12)ノニルフェニルエーテル／POE(7)ノニルフェニルエーテル＝70／10／10／10の混合物100部にグリシンを0.1～10部配合した油剤組成物*

*の20%水溶液を調製し、透明度および粘度を測定した。その結果を表3に記載した。表から明らかなようにアミノカルボン酸物質であるグリシンを0.2%以上添加したものは水で希釈する際の粘度が低く、調製作業が容易であった。

【表3】

グリシンの添加量(%)	0	0.1	0.2	1.0	3.0	5.0	10.0
20%溶液の透明度(%)	98	98	98	98	98	97	95
20%溶液の粘度 (%)	26	14	8	4.2	2.8	2.4	2.3

【0044】

【実施例3】アミノ変性ポリシロキサン(粘度1700センチストークス、窒素含有量0.4%1級アミン)／POE(12)ノニルフェニルコハク酸モノエステル／POE(12)ノニルフェニルエーテル／POE(7)ノニルフェニルエーテルの混合比を表3に記載のように変化さ※

※せた乳化物30部とβ-アラニン3部とを配合した油剤組成物の20%水溶液を調製し、その透明度を測定し表4に記載した。乳化剤中のコハク酸モノエステルが10%以下の乳化剤では透明性の高い水溶液が得られないのは明瞭である。

【表4】

乳化剤X／Y／Z比率※	透明度(%)	pH
100／0／0	96	4.1
70／15／15	93	5.2
40／30／30	93	5.7
20／40／40	88	5.8
10／45／45	72	6.4
0／50／50	0.1	7.1

*乳化剤X：POE(12)ノニルフェニルコハク酸モノエステル

乳化剤Y：POE(12)ノニルフェニルエーテル

乳化剤Z：POE(7)ノニルフェニルエーテル

【0045】

【実施例4】アクリロニトリル98%、メタアクリル酸

2%からなる共重合体を紡糸し、水洗、延伸を施した湿润纖維に組成の異なる油剤5～8の4種の油剤組成物を付着させた後乾燥し、12000フィラメント(単糸デニール1.0d)の纖維を作製した。これらの纖維についてローラーの汚染状態を評価し、表5に記載した。

【0046】油剤5～8の組成は以下に示す。アミノ変性シリコーン油剤(アミノ変性ポリシロキサン以外のポリシロキサンを含有する油剤にあっては全アミノ変性シリコーン油剤)の付着量は各々1.4%、1.2%、1.5%、1.3%であった。

【0047】油剤5(本発明):アミノ変性ポリシロキサン(粘度1700センチストークス、窒素含有量0.5%1級アミン)/POE(12)ノニルフェニルマレイン酸モノエステル/POE(12)ノニルフェニルエーテル/POE(7)ノニルフェニルエーテル=65/15/10/10の混合物100部に対してβ-アラニン2部を添加した油剤組成物。

【0048】油剤6(本発明):アラニン変性ポリシロキサン(粘度1700センチストークス、窒素含有量0.5%1級アミン)/エーテル変性ポリシロキサン(粘度4000センチストークス、POE含有量約50%、水溶*

*性のもの)/POE(12)ノニルフェニルコハク酸モノエステル/POE(12)ノニルフェニルエーテル/POE(7)ノニルフェニルエーテル=50/20/10/10/10の混合物100部に対してPOE(2)ラウリルアミノエーテルの酢酸塩5部を添加した油剤組成物。

【0049】油剤7(本発明):アミノ変性ポリシロキサン(粘度1700センチストークス、窒素含有量0.5%1級アミン)/POE(12)ノニルフェニルマレイン酸モノエステル/POE(12)ノニルフェニルエーテル/POE(5)ラウリルアミドエーテル=65/15/10/10の混合物100部に対してβ-アラニン3部と酸化防止剤(商品名 アデカスタブAO-23 アデカアーガス社)3部を添加した油剤組成物。

【0050】油剤8(比較例):アミノ変性ポリシロキサン(粘度1700センチストークス、窒素含有量0.5%1級アミン)/POE(9)ノニルフェニルエーテル=70/30の混合物100部に対してL-グルタミン酸3部と酸化防止剤(商品名 アデカスタブAO-23 アデカアーガス社製)3部を添加した油剤組成物。

【表5】

油剤番号 評価項目	5 本発明	6 本発明	7 本発明	8 比較例
ローラー汚れランク	1	1	1	5
20%水溶液のpH	5.0	5.2	5.7	4.4
20%水溶液の粘度(cst)	2.7	2.5	3.3	8.3
20%水溶液の透明度(%)	93	92	98	94
MEK不溶分(%)	86	87	60	45

【0051】

【発明の効果】本発明の変性シリコーン油剤組成物を用いると纖維の加工工程でガイドやローラーを汚染することなく連続操作が容易となる。更に、アミノ変性ポリシ

ロキサンの分子切断が起こらず長期に亘って纖維に付与された撥水性、離形性、耐熱性、独特の感触性を保持する事が可能となる。